



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01F 17/00, C11D 3/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/17379 (43) Date de publication internationale: 30 avril 1998 (30.04.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01840 (22) Date de dépôt international: 15 octobre 1997 (15.10.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/12819 22 octobre 1996 (22.10.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOCIÉTÉ D'EXPLOITATION DE PRODUITS POUR LES INDUSTRIES CHIMIQUES SEPPIC [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MILIUS, Alain [FR/FR]; Boulevard Joseph Garnier, F-06000 Nice (FR). BOITEUX, Jean-Pierre [FR/FR]; Le Fargadou, F-81710 Saix (FR). CARRAUSSE, Maryse [FR/FR]; 6, rue Fuzies, F-81100 Castres (FR). (74) Mandataire: CONAN, Philippe; L'Air Liquide S.A., 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).	(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: ANTIFOAM COMPOSITIONS AND INTERMEDIATE ANHYDROUS COMPOSITIONS (54) Titre: COMPOSITIONS ANTI-MOUSSE ET COMPOSITIONS ANHYDRES INTERMÉDIAIRES (57) Abstract <p>The invention concerns novel surfactant compositions derived from alkylpolyglycosides and a novel method of immobilising which passes through anhydrous intermediates free of fatty alcohols.</p> (57) Abrégé <p>L'invention consiste en de nouvelles compositions tensioactives dérivées des alkylpolyglycosides et un nouveau procédé de blocage qui passe par des intermédiaires anhydres et exempts d'alcools gras.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Camroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**COMPOSITIONS ANTI-MOUSSE ET COMPOSITIONS ANHYDRES
INTERMEDIAIRES**

5 La présente invention concerne des compositions anti-mousse ainsi que des compositions anhydres intermédiaires.

 Certaines opérations de nettoyage industriel telles que le nettoyage des bouteilles ou le nettoyage en place peuvent entraîner la formation d'une mousse importante. Elle est
10 notamment due à la présence de salissures alimentaires ou de résidus de colle présents sur les bouteilles. En vue de diminuer, voire d'empêcher la formation de cette mousse, il est connu d'ajouter à la composition nettoyante un ou plusieurs tensioactifs dé moussants. Ces tensioactifs
15 dé moussants sont généralement du type non-ionique.

 Un des objets de la présente invention consiste en de nouvelles compositions tensioactives dérivés des alkylpolyglycosides.

 Les alkylpolyglycosides sont des tensioactifs non-
20 ioniques bien connus. Leur procédé de fabrication est par exemple décrit dans la demande de brevet EP-A-0 077 167.

 Toutefois, à ce jour, il est impossible d'utiliser des compositions tensioactives à base d'alkylpolyglycosides qui soient exemptes d'eau ou exemptes d'alcool gras. En effet,
25 les températures de fusion très élevées des alkylpolyglycosides ne permettent pas de les manipuler sous forme anhydre. Ils sont donc dilués dans l'eau ou présentés en mélange avec un ou des alcools gras.

 La demande de brevet EP-A-0 489 777 décrit des
30 compositions anti-mousse comprenant des alkylpolyglycosides dont la chaîne alkyle comprend de 6 à 12 atomes de carbone.

 La demande de brevet allemand n° DE 38 35 199 décrit des alkylpolyglycosides bloqués par un radical arylméthyle ou alkyle présentant des propriétés anti-mousse.

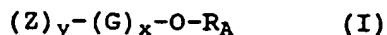
35 Cependant, il est clair pour l'homme du métier que la réaction de blocage mise en oeuvre dans cette publication ne peut pas s'appliquer aux nombreux réactifs de blocage qui se décomposent dans l'eau. Dans un autre aspect de la présente

invention, la Demanderesse a donc cherché à développer un nouveau procédé de blocage qui passe par des intermédiaires anhydres et exempts d'alcools gras.

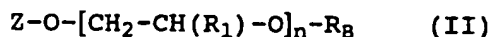
L'invention a donc pour objet la composition (A)

5 comprenant :

a) au moins un composé de formule (I)



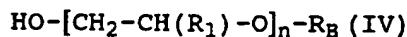
b) au moins un composé de formule (II)



10 c) éventuellement un ou plusieurs composés de formule (III)



d) éventuellement un ou plusieurs composés de formule (IV)



telle que le rapport pondéral entre le composé de formule (I)

15 et le composé de formule (II) est compris entre 0,1 et 10,

le rapport pondéral : composé de formule (III)/composé de formule (I) est compris entre 0 et 1 et

le rapport pondéral : composé de formule (IV)/composé de

formule (II) est compris entre 0 et 1, formules (I), (II),

20 (III) et (IV) dans lesquelles :

Z représente :

soit un groupe $-CH(CH_3)-O-R_2$ dans lequel R_2 représente un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié saturé ou insaturé comportant de 1 à 30 atomes de carbone,

25 soit un radical $-CH_2-CH(OH)-R_3$ dans lequel R_3 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 4 atomes de carbone ;

y représente un nombre décimal supérieur à 0 et inférieur ou égal à $3x+1$;

30 x représente un nombre décimal compris entre 1 et 5 ;

n est un nombre entier compris entre 1 et 30 ;

R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;

G représente le reste d'un saccharide ;

R_A et R_B représentent indépendamment l'un de l'autre un

35 radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

Lorsque Z représente un groupe $-CH(CH_3)-OR_2$, il s'agit notamment du radical 1-méthoxy éthyle, 1-éthoxy éthyle,

1-propoxy éthyle, 1-isopropoxy éthyle, 1-butoxy éthyle,
1-isobutoxy éthyle, 1-(pentyloxy) éthyle,
1-(dodécyloxy) éthyle ou 1-(octadécyloxy) éthyle.

Lorsque Z représente un radical $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}_3$, il
5 s'agit notamment du radical 2-hydroxybutyle.

Par radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou
insaturé, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, on désigne
notamment pour R_A et/ou R_B les radicaux alkyles ou les
radicaux alkényle.

10 Par reste d'un saccharide, on désigne pour G un radical
bivalent résultant de l'enlèvement sur une molécule de sucre,
d'une part d'un atome d'hydrogène d'un groupe hydroxyle et
d'autre du groupe hydroxyle anomérique.

Le terme saccharide désigne notamment le glucose ou
15 dextrose, le fructose, le mannose, le galactose, l'altrose,
l'idose, l'arabinose, le xylose, le ribose, le gulose, le
lyxose, le saccharose, le maltose, le maltotriose, le
lactose, le cellobiose, le dextrane, le talose, l'allose, le
raffinose, le lévoglucosane, la cellulose ou l'amidon.

20 La structure oliogomérique $(\text{G})_x$ peut se présenter sous
toute forme d'isomérie, qu'il s'agisse d'isomérie optique,
d'isomérie géométrique, ou d'isomérie de position; elle
peut aussi représenter un mélange d'isomères.

Dans les formules (I) et (III) telles que définies
25 précédemment, le groupe $\text{O}-\text{R}_A$ est lié à G par le carbone
anomérique de manière à former une fonction acétal.

Dans les définitions des formules (II) et (IV), le
groupe $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_1)-\text{O}]_n$ indique qu'il peut s'agir soit d'une
chaîne composée uniquement de groupes éthoxyle ($\text{R}_1=\text{H}$), soit
30 d'une chaîne composée uniquement de groupes propoxyle
($\text{R}_1=\text{CH}_3$), soit d'une chaîne composée à la fois de groupes
éthoxyle et propoxyle. Dans ce dernier cas, les fragments -
 $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}$ et $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}$ sont distribués de manière
séquencée ou aléatoire.

35 Dans la formule (I) telle que définie précédemment, le
ou les groupes Z sont liés à $(\text{G})_x$ par un atome d'oxygène
d'une de ses fonctions hydroxyle.

Lorsque dans la composition telle que définie précédemment, il y a plusieurs composés de formules (I), (II) (III) et/ou (IV), ils se différencient entre eux par les définitions de R_A et R_B et, éventuellement, dans le cas de produits de formule (I) par les valeurs de y .

Dans une première variante préférée de la présente invention G représente le reste du glucose, x , qui représente le degré moyen de polymérisation du saccharide est compris entre 1,05 et 2,5 et notamment entre 1,1 et 2,0 et y est inférieur ou égal à 2.

Constitue une deuxième variante préférée de la présente invention, la composition telle que définie précédemment pour laquelle les rapports pondéraux : composé de formule (III)/composé de formule (I) et composé (IV)/composé de formule (II) sont égaux à 0 ; dans ce cas, elle ne comprend donc ni composé de formule (III), ni composé de formule (IV).

Dans une troisième variante préférée de la présente invention, dans les formules (II) et (IV), n est inférieur ou égal à 15.

Dans une quatrième variante préférée de la présente invention, dans les formules (I), (II), (III) et (IV), R_A et R_B comportent, indépendamment l'un de l'autre de 6 à 18 atomes de carbone et représentent notamment un radical hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, hexadécyle, octadécyle, octadécényle, octadécadiényle ou octadécatriényle, lesdits radicaux étant linéaires ou ramifiés.

Dans une cinquième variante préférée de la présente invention, dans les formules (I) et (II), Z représente un groupe 1-(octadécyloxy) éthyle, 1-isobutoxy éthyle ou 2-hydroxybutyle.

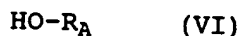
L'invention a particulièrement pour objet la composition telle que décrite précédemment, comprenant un ou plusieurs composés de formules (I), un ou plusieurs composés de formules (II), éventuellement un ou plusieurs composés de formules (III) et, éventuellement, un ou plusieurs composés de formules (IV) pour laquelle dans les formules (I), (II), (III) et (IV), les substituants R_A et R_B sont identiques et

représentent un radical octyle, nonyle, décyle ou 2-éthylhexyle.

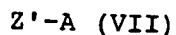
L'invention a aussi pour objet un procédé de préparation de la composition (A) telle que définie précédemment
5 caractérisé en ce que le sucre de formule (V)



est mis en réaction en milieu acide avec un excès d'au moins un alcool de formule (VI)



10 pour former le mélange (B) comprenant au moins un composé de formule (III) et le mélange en excès d'au moins un alcool de formule (VI), mélange (B) auquel est ajouté au moins un composé de formule (IV) dans un rapport pondéral composés de
15 10 pour former un mélange (C) qui est neutralisé puis soumis à une étape de distillation pour éliminer l'excès d'alcool de formule (VI) et former ainsi la composition (D) anhydre comprenant au moins un composé de formule (III) et au moins un composé de formule (IV), composition anhydre (D) qui est
20 mis à réagir avec un composé de formule (VII)



capable de réagir avec une ou plusieurs fonctions hydroxyles du groupe (G)_x, pour conduire à la composition (A).

Dans une variante du procédé décrit ci-dessus, lorsque
25 R_A représente le radical dérivé d'un alcool gras, le composé de formule (III) peut être obtenu en préparant d'abord un alkylpolyglycoside avec un alcool léger tel que le méthanol ou le butanol par éthérification de l'ose correspondant puis, dans une deuxième étape, en effectuant une transéthérifi-
30 cation avec l'alcool de formule (VI) et en distillant l'alcool léger.

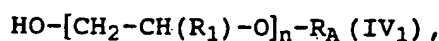
Par composé de formules (VII) on désigne notamment les époxydes tels que par exemple l'oxyde de butylène, les éthers d'alkyle et de vinyle tels que par exemple l'isobutylvinyl-
35 éther ou l'octadécylvinyléther.

Dans une variante préférée du procédé tel que décrit ci-dessous les substituants R_A et R_B sont identiques.

Dans une autre variante préférée du procédé tel que décrit plus haut, le glucose est mélangé à une coupe d'alcools gras correspondant à un mélange d'alcools de formules (VI) pour former le mélange correspondant (B₁) d'alkyl polyglucosides de formules (III₁), correspondant à des composés de formules (III) dans lesquelles G représente le reste du glucose et de l'excès de la coupe d'alcools gras, mélange (B₁) auquel est ajouté un mélange de composés alkoxylés de formules (IV₁), préparé à partir de la même coupe d'alcools gras dans un rapport pondéral composés de formule (III₁)/composés de formules (IV₁) compris entre 0,2 et 5 pour former un mélange (C₁) qui est neutralisé puis soumis à une distillation pour former la composition anhydre (D₁) comprenant un mélange de composés de formules (III₁)

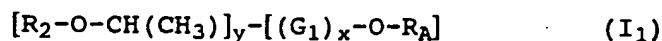
(G₁)_x-O-R_A (III₁)

dans lesquelles G₁ représente le reste du glucose et un mélange de composés alkoxylés de formule (IV₁)

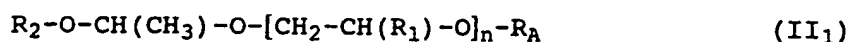


composition anhydre (D₁) qui est mise à réagir avec un alkyl vinyl éther pour former la composition (A₁) comprenant :

a) un mélange de composés de formule (I₁)



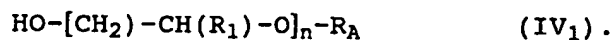
b) un mélange de composés de formule (II₁)



c) éventuellement un mélange de composés de formule (III₁)

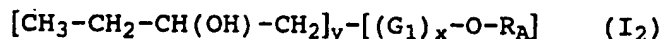


d) éventuellement un mélange de composés de formule (IV₁)

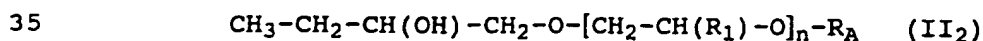


Dans une autre variante préférée, D₁ est mise à réagir avec l'oxyde de butylène pour donner la composition finale (A₂) comprenant :

a) un mélange de composés de formules (I₂)



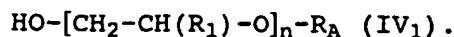
b) un mélange de composés de formules (II₂)



c) éventuellement un mélange de composés de formules (III₁)



5 d) éventuellement un mélange de composés de formules (IV₁)



Les composés de formules (VI) sont connus de l'homme du métier et disponibles dans le commerce. Les coupes d'alcools
10 gras sont elles aussi connues de l'homme du métier ; certaines sont disponibles dans le commerce ou peuvent être obtenues selon des méthodes classiques à partir de graisses ou d'huiles naturelles telles que par exemple, l'huile de coprah, l'huile de palmiste, l'huile de palme, l'huile de
15 soja, l'huile de colza, l'huile de ricin, le suif de boeuf ou l'huile de hareng.

Les composés alcoxylés de formules (IV) sont disponibles dans le commerce ou obtenus par action de l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène sur les alcools correspondants
20 selon des méthodes classique connues de l'homme du métier.

L'invention a aussi pour objet la composition anhydre (D) et notamment la composition anhydre (D1) intermédiaires du procédé et de sa variante décrits ci-dessus.

la composition (A), objet de l'invention est
25 tensioactive et elle présente aussi des propriétés anti-mousse intéressantes. Cette propriété rend son utilisation possible dans de nombreux types d'industrie.

Dans l'industrie agro-alimentaire, ces produits peuvent être utilisés dans le nettoyage et la désinfection
30 des récipients pouvant se trouver au contact des denrées alimentaires ; ils peuvent être aussi utilisés comme anti-mousse dans les industries agro-alimentaires d'extraction telles que les sucreries ou les amidonneries, dans les industries de fermentation telles que les usines de
35 production d'acides aminés, d'acides organiques ou d'enzymes et dans les industries des aliments du bétail.

De manière générale, la composition (A) selon l'invention peut être utilisée dans le nettoyage des surfaces dures.

5 Ces produits peuvent enfin être utilisés dans les formulations détergentes à usage domestique telles que les produits d'entretien ménagers.

Chacune des utilisations citées précédemment représente en elle-même un aspect de la présente invention.

10 Une composition anti-mousse selon l'invention peut se présenter sous forme concentrée ou diluée, prête à l'emploi.

Lorsqu'elle se présente sous forme concentrée, elle peut comprendre de 5 à 70 % en poids d'au moins un composé de formule (I) et de 5 à 70 % en poids d'au moins un
15 composé de formule (II).

Lorsqu'elle se présente sous forme diluée, elle peut comprendre de 0,004 % à 20 % en poids d'au moins un composé de formule (I) et de 0,004 % à 20 % en poids d'au moins un composé de formule (II).

20 Les compositions (D) et (D₁) intermédiaires du procédé sont en elles-mêmes tensioactives et peuvent aussi être utilisées pour cette propriété sous forme diluée ou prêtes à l'emploi comme il l'est décrit pour la composition (A).

Selon un autre aspect de l'invention, une composition
25 nettoiyante comprend de 2 à 50 % en poids d'un ou plusieurs agents alcalins tels que par exemple la soude ou la potasse et entre 0,001 et 10 % en poids de la composition (A) telle que définie précédemment.

30 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple de préparation d'une composition selon l'invention

A) Préparation d'une composition D

35 a) on fait réagir un mélange d'alcools gras comprenant 50 % en poids d'octanol et 50 % en poids de décanol avec du glucose monohydraté dans un rapport molaire alcools/glucose = 2,6/1, en catalyse acide. On obtient un mélange de 55 %

en poids d'APG en C₈-C₁₀ ayant un degré de polymérisation égal à environ 1,9 et de 45 % d'alcools gras libre.

b) On fait réagir un mélange d'alcools gras comprenant 50 % en poids d'octanol et 50 % de décanol avec de l'oxyde d'éthylène puis de l'oxyde de propylène de façon à obtenir sur chacun des alcools une pentaéthoxylation puis une tétrapropoxylation.

c) On prépare ensuite un mélange comportant environ 1/3 d'alcool polyalkoxylés préparés au stade b) et 2/3 du mélange APG + alcool gras préparé au stade a) ; le mélange est neutralisé jusqu'à pH = 5,6 puis les alcools gras éliminés par distillation.

On obtient ainsi une composition anhydre (D_{1a}) APG/alcools polyalkoxylés ayant un indice d'OH égal à 471 correspondant à une composition (D₁) dans laquelle, pour les formules (III₁) et (IV₁),

G représente un reste du glucose

x est égal à 1,9

R_A représente un radical octyle ou un radical décyle,

n est égal à 9, et,

R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle

En opérant d'une manière analogue à l'exemple A à partir d'une coupe d'alcools en C₁₂-C₁₆ dans un rapport molaire avec le glucose de 4/1 et une alkoxylation à 6 moles d'oxyde d'éthylène, on a préparé la composition anhydre (D_{1b}) APG/alcools polyalkoxylés, correspondant à une composition (D₁) dans laquelle pour les formules (III₁) et (IV₁),

G représente un reste du glucose

x est égal à 1,45

R_A représente un radical dodécyle, un radical tétradécyle ou un radical hexadécyle

m est égal à 6 et

R₁ représente un atome d'hydrogène

B) Préparation de compositions (A)

a) blocage par des éthers d'alkyle et de vinyle.

La composition anhydre (D_{1a}) obtenue au stade A est additionnée de vinyl isobutyl éther en 1 heure à 80°C dans

un rapport de 0,6 mole/mole de tensioactif, en présence d'une quantité catalytique d'acide phosphorique concentré.

Après 5 heures à 110°C, on obtient la composition (A_{1a})

recherchée ; Indice d'OH (I_{OH}) = 319 ; point de

5 trouble (10 % butyldiglycol (BDG)) : 57,5°C.

En opérant de manière analogue avec 0,9 mole/mole de vinyl isobutyl éther, on obtient la composition (A_{1b}) ;

I_{OH} = 273,9 ; point de trouble (10 % BDG) = 50°C

En opérant de manière analogue avec 1,2 mole/mole de
10 vinyl isobutyl éther, on obtient la composition (A_{1c}) ;

I_{OH} = 231,4, point de trouble (10 % BDG) = 41°C.

En opérant de manière analogue avec 0,6 mole/mole de vinyl octadécyl éther, on obtient la composition (A_{1d}) ;

I_{OH} = 272,4.

15 b) blocage à l'oxyde de butylène

On opère en présence de méthylate de sodium dans le méthanol à 125°C avec 0,6 mole/mole d'oxyde de butylène

pendant 12 heures; on obtient la composition (A_{2a}) ;

I_{OH} = 416 ; point de trouble (1 % eau) = 47°C.

20 c) Analyse des propriétés anti-mousse des compositions selon l'invention.

(i) on a préparé différentes solutions comprenant (% en poids) :

- la composition tensioactive 0,012

25 - base alcaline à 10 % 3

- lait en poudre Régilait® en dispersion à 10 % 7,5

- eau désionisée q.s.p 100,

la base alcaline comprenant (% en poids) :

tripolyphosphate de sodium : 3,5

30 mérasilicate de sodium 5H₂O : 4,2

carbonate de sodium anhydre : 2,3

eau désionisée q.s.p. 100,

(ii) on a soumis la solution à une agitation rotative,

pendant trois minutes et on a mesuré la hauteur de mousse

35 (en mm) formée, après un repos de 5 secondes. L'agitation était telle qu'une solution similaire, mais ne comprenant pas de tensioactif dé moussant, formait une mousse d'une hauteur de 30 mm.

On a obtenu les résultats suivants :

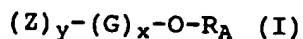
A anti-mousse	hauteur de mousse (mm)
A _{1a}	16
A _{1b}	9
A _{1c}	9
A _{1d}	14
A _{2a}	22
Sans anti- mousse	30

- 5 Ces résultats démontrent bien les propriétés anti-mousse des compositions selon l'invention.

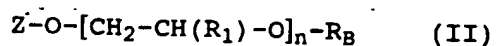
REVENDECATIONS

1. Composition (A) comprenant :

- 5 a) au moins un composé de formule (I)



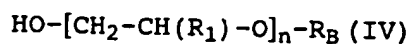
- b) au moins un composé de formule (II)



- c) éventuellement un ou plusieurs composés de formule (III)



- 10 d) éventuellement un ou plusieurs composés de formule (IV)



telle que le rapport pondéral entre le composé de formule (I) et le composé de formule (II) est compris entre 0,1 et 10,

- 15 le rapport pondéral : composé de formule (III)/composé de formule (I) est compris entre 0 et 1 et

le rapport pondéral : composé de formule (IV)/composé de formule (II) est compris entre 0 et 1, formules (I) (II) (III) et (IV) dans lesquelles :

- 20 Z représente :

soit un groupe $-CH(CH_3)-O-R_2$ dans lequel R_2 représente un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié saturé ou insaturé comportant de 1 à 30 atomes de carbone,

- 25 soit un radical $-CH_2-CH(OH)-R_3$ dans lequel R_3 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 4 atomes de carbone.

y représente un nombre décimal supérieur à 0 et inférieur ou égal à $3x+1$.

x représente un nombre décimal compris entre 1 et 5.

- 30 n est un nombre entier compris entre 1 et 30

R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

G représente le reste d'un saccharide,

R_A et R_B représentent indépendamment l'un de l'autre un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou

- 35 insaturé, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

2. Composition selon la revendication 1 pour laquelle dans les formules (I) et (III) G représente le reste du

glucose, x est compris entre 1,05 et 2,5 et notamment entre 1,1 et 2,0 et y est inférieur ou égal à 2.

3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, pour laquelle les rapports pondéraux : composé de formule (III)/composé de formule (I) et composé (IV)/composé de formule (II) sont égaux à 0.

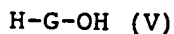
4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 pour laquelle, dans les formules (II) et (IV), n est inférieur ou égal à 15.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4 pour laquelle, dans les formules (I), (II), (III) et (IV), R_A et R_B comportent, indépendamment l'un de l'autre de 6 à 18 atomes de carbone et représentent notamment un radical hexyle, octyle, heptyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, hexadécyle, octadécyle, octadécényle, octadécadiényle ou octadécatriényle, lesdits radicaux étant linéaires ou ramifiés.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5 selon laquelle les formules (I) et (II), Z représente un groupe 1-(octadécyloxy) éthyle, 1-isobutoxy éthyle ou 2-hydroxybutyle.

7. Composition selon la revendication 6 pour laquelle, dans les formules (I), (II), (III) et (IV), les substituants R_A et R_B sont identiques et représentent un radical octyle, nonyle, décyle ou 2-éthyl-héxyle.

8. Procédé de préparation de la composition (A) telle que définie à l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le sucre de formule (V)



est mélangé en milieu acide à un excès d'au moins un alcool de formule (VI)



pour former le mélange (B) comprenant au moins un composé de formule (III) et le mélange en excès d'au moins un alcool de formule (VI), mélange (B) auquel est ajouté au moins un composé de formule (IV) dans un rapport pondéral composés de formule (III)/composés de formules (IV) compris entre 0,1 et 10 pour former un mélange (C) qui est neutralisé puis soumis

à une étape de distillation pour éliminer l'excès d'alcool de formule (VI) et former ainsi la composition (D) anhydre comprenant au moins un composé de formule (III) et au moins un composé de formule (IV), composition anhydre (D) qui est
 5 mis à réagir avec un composé de formule (VII)

$Z'-A$ (VII)

capable de réagir avec une ou plusieurs fonctions hydroxyles du groupe $(G)_x$, pour conduire à la composition (A).

9. Variante du procédé selon la revendication 8 pour
 10 laquelle les radicaux R_A et R_B sont identiques.

10. Variante du procédé selon la revendication 9 pour laquelle le glucose est mélangé à une coupe d'alcools gras correspondant à un mélange d'alcools de formules (VI) pour former le mélange correspondant (B_1) d'alkyl polyglucosides
 15 de formules (III_1) , correspondant à des composés de formules (III) dans lesquelles G représente le reste du glucose et de l'excès de la coupe d'alcools gras, mélange (B_1) auquel est ajouté un mélange de composés alkoxylés de formules (IV_1) préparé à partir de la même coupe d'alcools gras dans un
 20 rapport pondéral composés de formule (III_1) /composés de formules (IV_1) compris entre 0,2 et 5, pour former un mélange (C_1) qui est neutralisé puis soumis à une distillation pour former la composition anhydre (D_1) comprenant un mélange de composés de formules (III_1)

25 $(G_1)_x-O-R_A$ (III_1)

dans lesquelles G_1 représente le reste du glucose et un mélange de composés alkoxylés de formule (IV_1)

$HO-[CH_2-CH(R_1)-O]_n-R_A$ (IV_1) ,

composition anydre (D_1) qui est mis à réagir avec un alkyl vinyl éther pour former la composition (A_1) comprenant :

a) un mélange de composés de formule (I_1)

$[R_2-O-CH(CH_3)]_y-[(G_1)_x-O-R_A]$ (I_1)

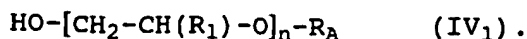
b) un mélange de composés de formule (II_1)

$R_2-O-CH(CH_3)-O-[CH_2-CH(R_1)-O]_n-R_A$ (II_1)

35 c) éventuellement un mélange de composés de formule (III_1)

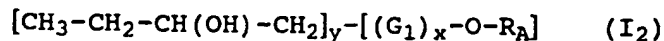
$(G_1)_x-O-R_A$ (III_1) et

d) éventuellement un mélange de composés de formule (IV₁)



11. Variante du procédé selon la revendication 10 dans laquelle la composition anhydre (D₁) est mise à réagir avec l'oxyde de butylène pour former la composition (A₂) comprenant :

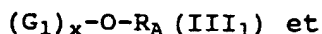
a) un mélange de composés de formules (I₂)



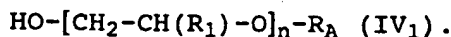
b) un mélange de composés de formules (II₂)



c) éventuellement un mélange de composés de formules (III₁)



d) éventuellement un mélange de composés de formules (IV₁)



12. Composition anhydre (D) telle que définie à la revendication 8.

13. composition anhydre (D₁) telle que définie à la revendication 10.

14. Utilisation de la composition (A) telle que définie à l'une des revendications 1 à 7 comme agent tensio-actif et notamment comme agent anti-mousse.

15. Utilisation selon la revendication 14 dans le nettoyage des surfaces dures telles que les sols ou les récipients se trouvant notamment au contact de denrées alimentaires.

16. Utilisation selon la revendication 14 lors les étapes de fermentation lors de la production industrielle d'acides aminés, d'acides organiques, d'enzymes ou d'aliments du bétail.

17. Composition nettoyante comprenant comme additif anti-mousse une composition (A) telle que définie à l'une des revendications 1 à 7.

18. Utilisation de la composition telle que définie à la
revendication 17 pour le nettoyage domestique, le nettoyage
5 des locaux ou le nettoyage industriel.

19. Utilisation des compositions (D) ou (D₁) comme
agents tensioactifs.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: nal Application No

PCT/FR 97/01840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01F17/00 C11D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01F C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
----------	--	-----------------------

A	WO 91 14760 A (HENKEL) 3 October 1991 see claims 1-9 -----	
---	--	--

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Δ" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 1998

Date of mailing of the international search report

21/01/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

Internal Application No
PC1/FR 97/01840

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den internationale No

PC1/FR 97/01840

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01F17/00 C1103/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 B01F C11D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 91 14760 A (HENKEL) 3 octobre 1991 voir revendications 1-9 -----	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 janvier 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/01/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fouquier, J-P

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

Renseignements relatifs membres de familles de brevets

PC1/FR 97/01840

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)